

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 décembre 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/000852 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C07F 7/14,
7/18

(74) Mandataire : TROLLIET, Maurice; Centre de
Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Indus-
trielle, 85, rue des Frères Perret, F-69190 Saint Fons (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/001921

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 23 juin 2003 (23.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/07713 21 juin 2002 (21.06.2002) FR
02/15114 2 décembre 2002 (02.12.2002) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-
DIA CHIMIE SA [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

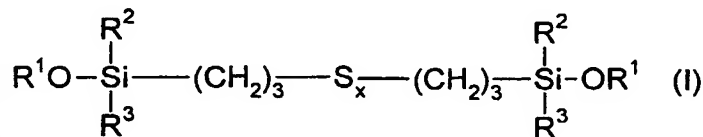
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : RAM-
DANI, Kamel [FR/FR]; 121, rue Challemeil Lacour,
F-69008 LYON (FR). VOGIN, Bernard [FR/FR]; 17,
impasse des Framboisiers, F-69630 CHAPONOST (FR).
GUENNOUNI, Nathalie [FR/FR]; La Clairière, 5, rue
de la Fondation Dorothée Petit, La Clairière, F-69540
IRIGNY (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD OF PREPARING ORGANO DIALKYLALKOXYSILANE

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'ORGANO DIALKYLALCOXYSILANE



aforementioned countercurrent reactor in the presence or absence of a non-reactive solvent with scavenging of the hydrochloric acid formed. The omega-haloalkyl dialkylalkoxysilane thus formed is particularly suitable for use as a starting material for the preparation of organosilicon compounds containing sulphur having general formula (I) by means of sulphidisation reaction on an alkaline metal polysulphide.

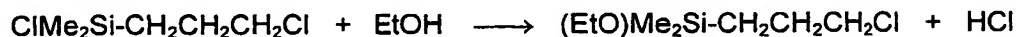
(57) Abstract: The invention relates to the prepara-
tion of organodialkylalkoxysilane using a continuous
method consisting in bringing an alkanol into contin-
uous contact with an omega-haloalkyl dialkylhalosi-
lane in a countercurrent reactor, such as a plate column
or a packed column. The reaction is performed in the

(57) Abrégé : La présente invention concerne la préparation d'organodialkylalkoxysilane par un procédé continu consistant à pro-
céder à une mise en un contact continue dans un réacteur à contre-courant, tel que notamment dans une colonne à plateaux ou
à garnissage, d'un alcanol sur un oméga-halogénoalkyl dialkylhalogénosilane. La réaction est mise en oeuvre dans ce réacteur à
contre-courant en présence ou en l'absence de solvant non réactif avec entraînement de l'acide chlorhydrique formé. L'oméga-ha-
logénoalkyl dialkylalcoxysilane ainsi obtenu est plus particulièrement utilisable comme produit de départ pour la préparation de
composés organosiliciques contenant du soufre de formule générale : par réaction de sulfuration sur un polysulfure de métal alcalin.

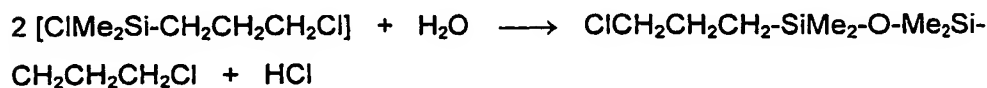
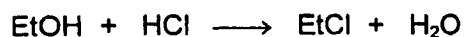
PROCÉDÉ DE PREPARATION D'ORGANO DIALKYLALCOXYSILANE

La présente invention concerne un procédé de préparation d'organo dialkylalcoxysilane par un procédé continu en présence d'un alcanol sur un oméga-halogénoalkyl dialkylhalogenosilane :

L'invention concerne plus particulièrement la fabrication d'un éthoxypropylsilane à partir d'un chloropropylsilane. Des procédés connus sur cette synthèse concernent plus spécifiquement le dichloropropylsilane et le trichloropropylsilane. Le procédé selon l'invention permet d'utiliser comme réactif le 3-chloropropyl diméthylchlorosilane tout en obtenant l'éthoxydiméthyl3-chloropropylsilane avec de très haut rendements. La réaction chimique est la suivante :



L'éthoxylation du 3-chloropropyl diméthylchlorosilane peut être conduite de façon quantitative et sélective en présence d'une base. L'utilisation par exemple d'une base organique de type amine tertiaire (dont la triéthylamine) permet de neutraliser stoechiométriquement l'acide formé. Toutefois, l'utilisation d'une base et l'allongement et la complication du procédé liés à son utilisation et à son élimination finale constitue un désavantage certain. Par ailleurs, en l'absence de base, la réaction conduit à des performances non satisfaisantes dans des conditions classiquement utilisées pour ce type de réaction : coulée d'éthanol sur un pied de 3-chloropropyl diméthylchlorosilane. Il s'agit d'un procédé en réacteur batch qui donne d'excellents résultats seulement si la matière première est le dichloropropylméthylchlorosilane ou le trichloropropylchlorosilane : Taux de transformation (TT) = 100 % et Sélectivité (RT) > 95 %. En effet, la spécificité du groupement diméthylchlorosilane, comparée par exemple au groupe trichlorosilane, conduit à une réactivité plus faible vis à vis de l'éthanol et par conséquence génère la formation plus importante de produits secondaires. Ces produits secondaires sont issus essentiellement d'une oligomérisation de la fonction silane, réaction consécutive à la réaction :

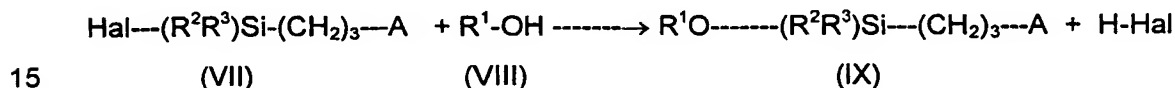


Le but principal de la présente invention est précisément de proposer un procédé performant du type ci-dessus dont le produit de départ est un monochloro triorganosilane, en particulier le 3-chloropropyl diméthylchlorosilane et pouvant être mis en œuvre en l'absence de base.

5 Ce but et d'autres est atteint par la présente invention qui concerne en effet un un procédé de préparation d'organo dialkylalcoxysilane par un procédé continu consistant à réaliser une mise en contact continue à contre-courant d'un alcool, par exemple de type alcanol, avec un oméga-halogénoalkyl dialkylhalogénosilane.

10 Les conversions obtenues sont généralement supérieures à 90% et peuvent atteindre 100%, et les sélectivités obtenues sont également très élevées.

La réaction d'alcoolyse mise en jeu selon l'invention peut être schématisée par l'équation suivante :



où :

- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, l'atome de chlore étant préféré,
- les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone et un radical alcoxyalkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 8 atomes de carbone ;
- les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle ;
- A représente un groupe amovible choisi parmi : soit un atome d'halogène Hal appartenant aux atomes de chlore, brome et iode, l'atome de chlore étant préféré ; soit un radical para- $\text{R}^0\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-O-}$ où R^0 est un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C1-C4, le radical tosylate para- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-O-}$ étant préféré ; soit un radical $\text{R}^0\text{-SO}_2\text{-O-}$ où R^0 est tel que défini ci-avant, le radical mésylate $\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-O-}$ étant préféré ; soit un radical $\text{R}^0\text{-CO-O-}$ où R^0 est tel que défini ci-avant, le radical acétate $\text{CH}_3\text{-CO-O-}$ étant préféré, le radical A le plus préféré étant l'atome de chlore.

35 Selon l'invention, le procédé continu permet donc de réaliser dans un réacteur à contre-courant, à la fois la réaction d'alcoxylation et la séparation du flux d'alcanol de formule (VIII) et d'H-Hal (généralement HCl) du flux de silanes. Ensuite il est possible, si on le souhaite, de séparer ultérieurement l'alcanol de l'H-Hal. Par la suite, l'alcool ainsi

purifié peut être réinjecté dans le réacteur. Plus précisément, on fait en sorte que, à l'intérieur du réacteur vont circuler à contre-courant un fluide liquide descendant comprenant le silane de formule (VII), et un fluide gazeux ascendant comprenant l'alcool de formule (VIII). A l'intérieur du réacteur, se trouve aussi à l'état de vapeur le produit de
5 formule H-Hal. De manière avantageuse, l'intérieur du réacteur où est mise en œuvre la réaction d'alcoololyse est constitué d'une colonne à garnissage ou à plateaux de façon à créer des zones réactionnelles en phase liquide : la température est comprise entre la température d'ébullition de l'alcool de formule (VIII) et la température d'ébullition du silane de formule (VII). La réaction est mise en œuvre dans le réacteur soit à pression
10 atmosphérique, soit à pression réduite, soit à pression supra atmosphérique.

Dans la mise en œuvre avantageuse de l'invention, on introduit l'alcool dans le bouilleur et/ou dans la partie inférieure de la colonne. Le silane, quant à lui, est introduit à un endroit quelconque de la colonne qui se situe en dessus de la zone d'introduction de l'alcool. Dans ce cas, le silane descend à contre-courant la colonne et réagit à contre-
15 courant avec l'éthanol vaporisé qui entraîne l'HCl formé soit vers un condenseur situé en haut de colonne, soit le mélange à l'état de vapeur est séparé à part. Le silane alcoxylé est récupéré en pied de colonne dans le bouilleur et/ou par soutirage latéral dans la partie inférieure de la colonne.

Le procédé comporte un stripage ou entraînement à la vapeur de l'HCl formé du milieu réactionnel et un déplacement de l'équilibre en augmentant la concentration en alcool (éthanol) par distillation de l'éthanol du milieu réactionnel pour éliminer l'HCl.
20

Il est préférable, afin d'être toujours en excès d'alcool, de faire fonctionner le réacteur en travaillant avec un ratio molaire alcool/silane supérieur à 1 et, de préférence, compris entre 1,2 et 20. Dans le cas du couple éthanol/3-
25 chloropropyldiméthylchlorosilane, ce ratio molaire alcool/silane est supérieur à 1,2 et, de préférence, supérieur à 3 et, généralement au plus égal à 20. Il est par ailleurs préférable, dans la mise en œuvre avantageuse de l'invention, d'introduire l'alcool en partie inférieure de la colonne et le silane en partie supérieure de la colonne.

La colonne peut être munie dans sa structure interne d'un garnissage de type vrac ou ordonné, ou bien de plateaux. Le contrôle du taux de reflux est un moyen avantageux
30 pour ajuster le profil des températures dans la colonne, mais surtout pour régler la quantité d'H-Hal présent dans la colonne.

Une amélioration de conduite de ce réacteur à contre-courant peut consister à réaliser au moins un soutirage latéral des flux gazeux à base d'alcool et de H-Hal à un ou
35 plusieurs niveaux de la colonne pour minimiser la concentration en Hal dans le réacteur. On sait que H-Hal non éliminé peut limiter le déplacement de la réaction équilibrée et

engendrer des réactions parasites. Un flux d'alcool frais ou issu d'un recyclage de l'alcool acide peut être injecté dans chaque zone de soutirage pour compenser le fluide soutiré.

Comme indiqué ci-dessus, dans le cas où les produits répondant aux formules (VII), (VIII) et (IX) présentent des groupes R^1 éthyle R^2 et R^3 méthyle et A et Hal représentent un atome de chlore, l'alcool est un alcool consistant dans l'éthanol, et le silane est le 3-chloropropyldiméthylchlorosilane avec formation de HCl.

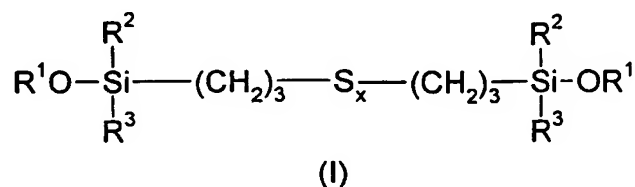
Si la réaction est conduite à pression atmosphérique, la température de réaction à l'intérieur du réacteur, et en particulier à l'intérieur de la colonne doit être supérieure à celle du gaz vecteur de stripage, soit par exemple 78°C dans le cas de l'éthanol, et inférieure à la température du 3-chloropropyldiméthylchlorosilane, soit 178°C. Il est ainsi recommandé de travailler à pression réduite pour limiter la solubilité de l'HCl dans l'éthanol et faire la réaction à une température inférieure à celle correspondant à une pression atmosphérique, ce qui permet de limiter les réactions parasites et de gagner en sélectivité.

L'alcool acide, c'est à dire chargé en HCl, doit être purifié avant recyclage dans le milieu réactionnel, par distillation éventuellement azéotropique, par adsorption sur résine, par neutralisation ou par séparation sur membrane.

Le stripage de l'HCl peut être couplé avec un stripage de l'eau présente dans le milieu, en travaillant à une température supérieure à la température d'ébullition de l'eau à la pression considérée.

La réaction d'alcoolyse, dans ce réacteur à contre-courant, peut être mise en œuvre éventuellement en présence d'un solvant organique et/ou d'un gaz inerte. Le solvant est de type aprotique et peu polaire tel que des hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques. Le solvant utilisé a une température d'ébullition à la pression de service (pression atmosphérique) comprise entre la température d'ébullition de l'alcool de formule (VIII), par exemple 77.8 °C pour l'éthanol et celle du silane de formule (VII) par exemple 178°C pour le 3-chloropropyl diméthylchlorosilane. Comme solvant approprié pour le couple éthanol/3-chloropropyl diméthylchlorosilane, on peut citer notamment le toluène, le monochlorobenzène, le xylène. Le rôle du solvant est de stripper l'acide chlorhydrique (HCl) par entraînement mécanique (l'alcool est également entraîné et un recyclage après purification est envisageable) et également de créer une zone d'épuisement (pas ou très peu d'HCl en pied de colonne) pour minimiser les réactions chimiques parasites.

L' organodialkylalcoxysilane de formule (IX) ainsi obtenu est plus particulièrement utilisable comme produit de départ pour la préparation de composés organosiliciques contenant du soufre, répondant à la formule générale moyenne (I):



5 dans laquelle :

x est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de $1,5 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$; et

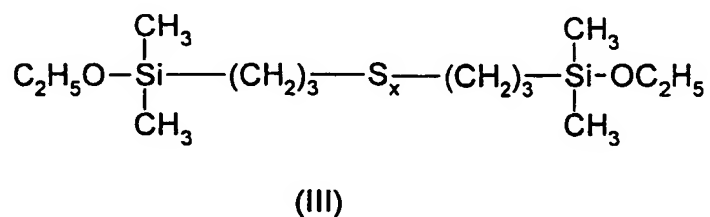
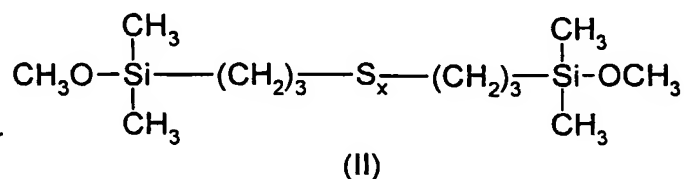
les symboles R^1 , R^2 , R^3 , Hal et A sont tels que définis supra,

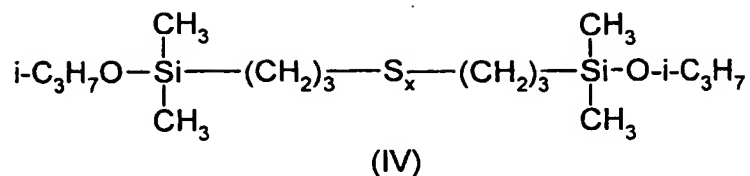
Dans la formule (I) précédente, les radicaux R^1 préférés sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, CH_3OCH_2- , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ et
 10 $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$; de manière plus préférée, les radicaux R^1 sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle et isopropyle.

Les radicaux R^2 et R^3 préférés sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-hexyle et phényle ; de manière plus préférée, les radicaux R^2 et R^3 sont des méthyles.

15 Le nombre x, entier ou fractionnaire, va de préférence de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$, et de manière plus préférée de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$.

Les monoorganoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) qui sont spécialement visés par la présente invention, sont ceux de formule :





dans lesquelles le symbole x est un nombre entier ou fractionnaire allant de $1,5 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$, de préférence de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$, et de manière plus préférée de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$.

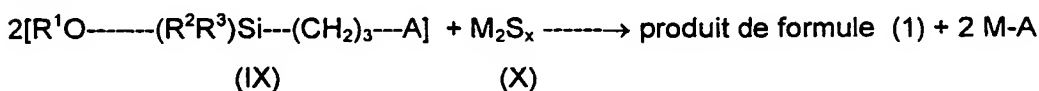
5 Dans le présent mémoire, on précisera que le symbole x des formules (I), (II), (III) et (IV) est un nombre, entier ou fractionnaire, qui représente le nombre d'atomes de soufre présents dans une molécule de formule (I), (II), (III) et (IV).

En pratique ce nombre est la moyenne du nombre d'atomes de soufre par molécule de composé considéré, dans la mesure où la voie de synthèse choisie donne naissance à un mélange de produits polysulfurés ayant chacun un nombre d'atomes de soufre différent. Les monoorganoxysilanes polysulfurés synthétisés sont en fait constitués d'une distribution de polysulfures, allant du monosulfure à des polysulfures plus lourds (comme par exemple S_{25}), centrée sur une valeur moyenne en mole (valeur du symbole x) se situant dans les domaines général

15 (x allant de $1,5 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$), préférentiel (x allant de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$) et plus préférentiel (x allant de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$) mentionnés supra.

Les produits de formule (I) peuvent être préparés de la façon suivante à partir des organo dialkylalcoxysilane de formule (IX), préalablement préparés au cours de l'étape b) par le procédé continu de l'invention, par réaction au cours de l'étape c) dudit produit de formule (IX) sur un polysulfure alcalin de formule (X) suivant le schéma réactionnel suivant :

Etape c) :



25 où :

- les symboles R^1 , R^2 , R^3 , A et x sont tels que définis supra,
- le symbole M représente un métal alcalin,
- la réaction est réalisée :

30 • en faisant réagir à une température allant de 20°C à 120°C , soit le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (b), soit le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) pris isolément après

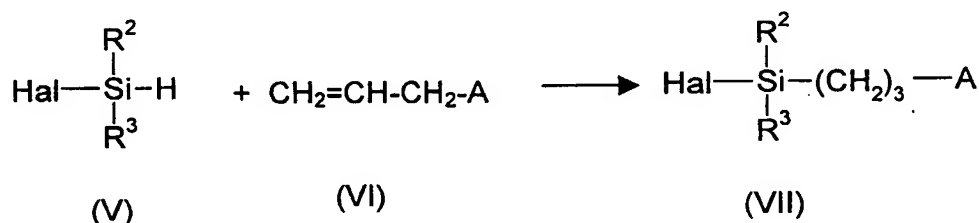
séparation dudit milieu, avec le polysulfure métallique de formule (X) à l'état anhydre, en utilisant $0,5 \pm 15\%$ mole de polysulfure métallique de formule (X) par mole du réactif de formule (IX) et en opérant éventuellement en présence d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte,

- 5 • et en isolant le polysulfure de bis-(monoorganoxysilylpropyle) de formule (I) formé.

Le procédé continu selon la présente invention permet d'accéder à des polysulfures de bis-(monoorganoxysilylpropyle) de formule (I). Les diorganohalogénosilanes de formule (VII) peuvent être préparés avantageusement à l'échelle industrielle par un
10 procédé tel que notamment celui décrit dans WO-A-99/31111, cité comme référence.

Le procédé selon l'invention de préparation des produits de formule (I) se déroule quasi quantitativement, sans faire appel à des réactifs et/ou sans formation de produits secondaires qui sont des composés toxiques ou polluants pour l'environnement (comme H_2S et les métaux alcalins dans le cas de l'étape de polysulfuration),

- 15 Le produit de départ à l'étape b) de formule (VII) peut être préparé selon le procédé suivant :
étape a)



où :

- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, l'atome de chlore étant préféré, et
20 - les symboles A, R^2 et R^3 sont tels que définis supra,

la réaction est réalisée :

- en faisant réagir à une température allant de -10°C à 200°C une mole du diorganohalogénosilane de formule (V) avec une quantité molaire
25 stœchiométrique ou différente de la stœchiométrie du dérivé d'allyle de formule (VI) en opérant, en milieu homogène ou hétérogène, en présence d'un initiateur consistant :
- soit dans un activateur catalytique consistant dans : (i) au moins un catalyseur comprenant au moins un métal de transition ou un dérivé dudit
30 métal, pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt ; et

éventuellement (2i) au moins un promoteur de réaction d'hydrosilylation,

- soit dans un activateur photochimique, consistant en particulier dans un rayonnement ultraviolet approprié ou dans un rayonnement ionisant approprié,

5 et éventuellement en isolant le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) formé ;

Selon un mode particulièrement adapté de réalisation de l'invention, le procédé qui vient d'être décrit consiste à enchaîner les étapes (a), (b) et (c), dans la définition desquelles les produits répondant aux formules (I), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) présentent
10 des groupes R¹ éthyle, R² et R³ méthyle et le groupe amovible A correspond au symbole Hal représentant un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, et, de préférence, un atome de chlore.

L'étape (a) consiste à faire réagir le diorganohalogénosilane de formule (V) avec le dérivé d'allyle de formule (VI) en présence d'un initiateur choisi. L'initiateur que l'on utilise
15 comprend tous les initiateurs, répondant aux types indiqués supra, qui sont efficaces pour activer la réaction entre une fonction $\equiv\text{SiH}$ et une insaturation éthylénique.

Selon une disposition préférée concernant l'initiateur, ce dernier est choisi parmi les activateurs catalytiques. Ces activateurs catalytiques comprennent :

- au titre du (ou des) catalyseur(s) (i) : (i-1) au moins un métal de transition élémentaire finement divisé ; et/ou (i-2) un colloïde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-3) un oxyde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-4) un sel dérivé d'au moins un métal de transition et d'un acide minéral de carboxylique ; et/ou (i-5) un complexe d'au moins un métal de transition équipé de ligand(s) organique(s) pouvant posséder un ou plusieurs hétéroatome(s) et/ou de ligand(s) organosilicique(s) ; et/ou (i-6) un sel
20 tel que défini supra où la partie métallique est équipée de ligand(s) tel(s) que défini(s) aussi supra ; et/ou (i-7) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de transition élémentaire, oxyde, sel, complexe, sel complexé) où le métal de transition est associé cette fois à au moins un autre métal choisi dans la famille des éléments des groupes 1b, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6b, 7b, et 8 (sauf Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt) de la classification périodique telle que publiée dans "Handbook of Chemistry and Physics, 65^{ème} édition, 1984-1985, CRC Press, Inc.", ledit autre métal étant pris sous sa forme élémentaire ou sous une forme moléculaire, ladite association pouvant donner naissance à une espèce bi-métallique ou pluri-métallique ; et/ou (i-8) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées
25 (métal de transition élémentaire et association métal de transition - autre métal ;
30 oxyde, sel, complexe et sel complexé sur base métal de transition ou sur base
35

association métal de transition - autre métal) qui est supportée sur un support solide inerte tel que par exemple l'alumine, la silice, le noir de carbone, une argile, l'oxyde de titane, un aluminosilicate, un mélange d'oxydes d'aluminium et de zirconium, une résine polymère ;

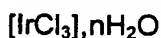
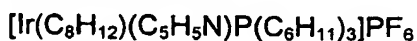
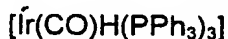
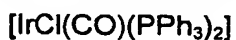
- 5 - au titre du (ou des) promoteur(s) optionnel(s) (2i) : un composé, qui peut présenté par exemple la forme d'un ligand ou d'un composé ionique, pris en particulier dans le groupe formé par : un peroxyde organique ; un acide carboxylique ; un sel d'acide carboxylique ; une phosphine tertiaire ; une amine ; un amide ; une cétone linéaire ou cyclique ; un trialkylhydrogénosilane ; le benzothiazole ; la phénothiazine ; un
10 composé de type métal trivalent-(C₆H₅)₃ où métal = As, Sb ou P ; un mélange d'amine ou de cyclohexanone avec un composé organosilicique comprenant un ou plusieurs groupe(s) ≡Si-H ; les composés CH₂=CH-CH₂-OH ou CH₂=CH-CH₂-OCOCH₃ ; une lactone ; un mélange de cyclohexanone avec la triphénylphosphine ; un composé ionique comme par exemple un nitrate ou un borate de métal alcalin ou
15 d'imidazolium, un halogénure de phosphonium, un halogénure d'ammonium quaternaire, un halogénure d'étain II.

Selon une disposition plus préférée concernant l'initiateur, ce dernier est choisi parmi les activateurs catalytiques préférés mentionnés ci-avant qui comprennent, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques

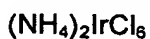
- 20 (i-1) à (i-8) où le métal de transition appartient au sous-groupe suivant : Ir et Pt.

Selon une disposition encore plus préférée concernant l'initiateur, ce dernier est choisi parmi les activateurs catalytiques préférés mentionnés ci-avant qui comprennent, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques (i-1) à (i-8) où le métal de transition est Ir. Dans le cadre de cette disposition encore plus préférée,

- 25 des catalyseurs à base d'Ir qui conviennent sont en particulier :

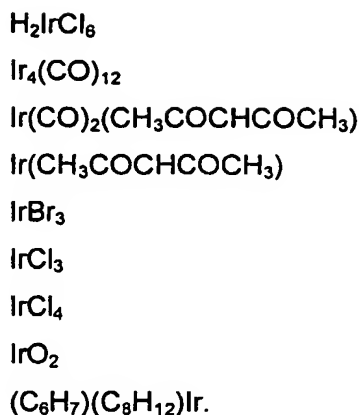


- 30 $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$

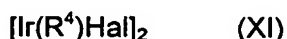


- 35 $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]^+ \text{BF}_4^-$





10 Dans le cadre de la disposition encore plus préférée mentionnée ci-avant, d'autres catalyseurs à base d'Ir qui conviennent encore mieux sont pris dans le groupe des complexes de l'iridium de formule :



15 où :

- le symbole R^4 représente un ligand polyène conjugué ou non conjugué, linéaire ou cyclique (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 22 atomes de carbone et de 2 à 4 doubles liaisons éthyléniques ;
- le symbole Hal est tel que défini supra.

20 Comme exemple de complexes de l'iridium de formule (XII) qui conviennent encore mieux, on citera ceux dans la formule desquels :

- le symbole R^4 est choisi parmi le butadiène-1,3, l'hexadiène-1,3, le cyclohexadiène-1,3, le cyclooctadiène-1,3, le cyclooctadiène-1,5, le cyclododécatriène-1,5,9 et le norbornadiène, et
- le symbole Hal représente un atome de chlore.

25 A titre d'exemples spécifiques de complexes de l'iridium qui conviennent encore mieux, on citera les catalyseurs suivants :

- di- μ -chlorobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
- di- μ -bromobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
- 30 di- μ -iodobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
- di- μ -chlorobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
- di- μ -bromobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
- di- μ -iodobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
- di- μ -chlorobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium,
- 35 di- μ -bromobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium,
- di- μ -iodobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium.

Le catalyseur peut être utilisé, et il s'agit là d'une autre disposition préférentielle, en milieu homogène, comme cela est décrit dans JP-B-2.938.731. Dans ce cadre, la réaction peut être conduite soit de façon continue, soit de façon semi-continue, soit de façon discontinue. En fin d'opération, le produit de la réaction est séparé et recueilli par distillation du milieu réactionnel, et il est possible de recycler le catalyseur en réalisant une nouvelle charge de réactifs sur un culot de distillation contenant le catalyseur issu de l'étape de distillation du produit de l'opération précédente, avec addition complémentaire éventuelle de catalyseur neuf. Dans le cas de l'emploi de complexes, le recyclage du catalyseur peut être amélioré en additionnant aussi une petite quantité de ligand.

Le catalyseur peut être utilisé encore en milieu hétérogène. Ce mode opératoire fait appel en particulier à la mise en œuvre d'un catalyseur qui est supporté sur un support solide inerte du type de ceux définis supra. Ce mode opératoire permet de réaliser la réaction dans un réacteur lit fixe fonctionnant de façon continue, de façon semi-continue ou de façon discontinue avec un recyclage. Il est également possible d'effectuer la réaction en réacteur standard agité fonctionnant de façon continue, semi-continue ou discontinue.

S'agissant des autres conditions réactionnelles, la réaction est réalisée dans une large gamme de températures allant de préférence de -10°C à 100°C, en opérant sous la pression atmosphérique ou sous une pression supérieure à la pression atmosphérique qui peut atteindre ou même dépasser 20.10⁵Pa.

La quantité du dérivé d'allyle de formule (VI) utilisée est de préférence de 1 à 2 moles pour 1 mole de composé organosilicique. Quant à la quantité de catalyseur(s) (i), exprimée en poids de métal de transition pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir, et Pt, elle se situe dans l'intervalle allant de 1 à 10 000 ppm, de préférence allant de 10 à 2000 ppm et plus préférentiellement allant de 50 à 1000 ppm, basés sur le poids de composé organosilicique de formule (V) ou (IX). La quantité de promoteur(s) (2i), quand on en utilise un ou plusieurs, exprimée en nombre de moles de promoteur(s) par atome-gramme de métal de transition pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt, se situe dans l'intervalle allant de 0,1 à 1000, de préférence allant de 0,5 à 500 et plus préférentiellement allant de 1 à 300. Le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) est obtenu avec un rendement molaire au moins égal à 80% basé sur le composé organosilicique de formule (V) de départ.

Selon une disposition préférée, les polysulfures métalliques de formule (X) anhydres sont préparés par réaction d'un sulfure alcalin, contenant éventuellement de l'eau de cristallisation, de formule M₂S (XII) où le symbole M a la signification donnée supra (métal alcalin), avec du soufre élémentaire en opérant à une température allant de

60°C à 300°C, éventuellement sous pression et éventuellement encore en présence d'un solvant organique anhydre.

De manière avantageuse, le sulfure alcalin M_2S mis en œuvre est le composé disponible industriellement qui est généralement sous forme d'un sulfure hydraté ; un sulfure alcalin de ce type qui convient bien est le sulfure Na_2S disponible dans le commerce qui est un sulfure hydraté contenant 55 à 65% en poids de Na_2S .

Selon une disposition plus préférée de conduite de l'étape (c), les polysulfures métalliques de formule (X) anhydres sont préparés au préalable à partir d'un sulfure alcalin M_2S sous forme d'un sulfure hydraté, selon un processus qui consiste à enchaîner les phases opératoires (1) et (2) suivantes :

- phase (1), où on procède à une déshydratation du sulfure alcalin hydraté en appliquant la méthode appropriée qui permet d'éliminer l'eau de cristallisation tout en conservant le sulfure alcalin à l'état solide, pendant la durée de la phase de déshydratation ;
- phase (2), où on procède ensuite à la mise en contact d'une mole de sulfure alcalin déshydraté obtenu avec $n(x-1)$ moles de soufre élémentaire, en opérant à une température allant de 20°C à 120°C, éventuellement sous pression et éventuellement encore en présence d'un solvant organique anhydre, le facteur n précité se situant dans l'intervalle allant de 0,8 à 1,2 et le symbole x étant tel que défini supra.

A propos de la phase (1), comme protocole de déshydratation qui convient bien, on citera notamment le séchage du sulfure alcalin hydraté, en opérant sous un vide partiel allant de $1,33.10^2$ Pa à 40.10^2 Pa et en portant le composé à sécher à une température allant, en début de séchage, de 70°C à 85°C, puis en élevant ensuite progressivement la température en cours de séchage de la zone allant de 70°C à 85°C jusqu'à atteindre la zone allant de 125°C à 135°C, en suivant un programme prévoyant une première montée en température de +10°C à +15°C au bout d'une première durée variant de 1 heure à 6 heures, suivie d'une seconde montée en température de +20°C à +50°C au bout d'une seconde durée variant de 1 heure à 4 heures.

A propos de la phase (2), comme protocole de sulfuration qui convient bien, on citera la réalisation de cette réaction en présence d'un solvant organique anhydre ; les solvants appropriés sont notamment les alcools aliphatiques inférieurs en C1-C4 anhydres, comme par exemple le méthanol ou l'éthanol anhydre. Le nombre d'atomes de soufre élémentaire S_x dans le polysulfure métallique M_2S_x est fonction du rapport molaire du S par rapport à M_2S ; par exemple, l'utilisation de 3 moles de S ($n=1$ et $x-1=3$) par mole de M_2S donne le tétrasulfure alcalin de formule (X) où $x=4$.

Pour en revenir à la réalisation de l'étape (c), cette dernière est réalisée dans une large gamme de températures allant de préférence de 50°C à 90°C, en opérant de préférence encore en présence d'un solvant organique et, dans ce cadre, on utilisera avantageusement les alcools dont on a parlé ci-avant à propos de la conduite de la phase (2).

Le produit M-A, et en particulier l'halogénure M-Hal, formé en cours de réaction est éliminé généralement en fin d'étape par exemple par filtration.

Le polysulfure de bis-(monoorganoxydiorganosilylpropyl) de formule (I) formé est obtenu avec un rendement molaire au moins égal à 80%, basé sur le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) de départ.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans en limiter la portée, référence sera faite au dessin annexé, sur lequel la figure unique représente schématiquement le dispositif réactionnel comportant une colonne utilisée dans lesdits exemples.

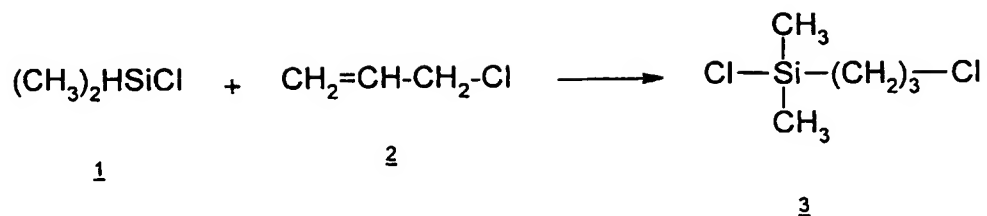
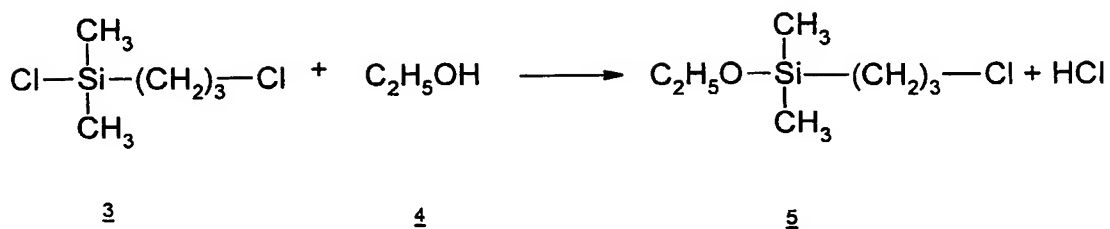
Sur la figure unique on voit que le dispositif 1, comporte à sa base un bouilleur 2 et une colonne 3 de 40mm de diamètre comportant une partie inférieure 4 incluant le pied de colonne, et une partie supérieure 5, incluant la tête de colonne. La colonne comporte 15 plateaux notés 1 à 15. Les plateaux sont en verre perforés. La colonne 3 est équipée d'un bac en alimentation en éthanol 6 alimentant le bouilleur 2 et certains plateaux de la partie basse 4 de la colonne, ainsi que d'un bac de récupération de liquide 7. La colonne 3 est équipée d'un second bac 8 d'alimentation éventuelle en éthanol liquide permettant d'alimenter certains des plateaux de la partie supérieure 5 de la colonne 3 pour simuler un reflux d'éthanol purifié. La colonne 3 présente un bac 9 de récupération de l'éthanol constituant le distillat et d'un bac d'alimentation 10 en silane de départ. Le silane est introduit sur un plateau de la partie supérieure 5 de la colonne, et l'éthanol en partie inférieure. La partie supérieure 5 de la colonne est coiffée d'un condenseur 11 relié par la canalisation 12 à la colonne d'abattage de HCl 13 (piège à HCl).

Exemple 1 :

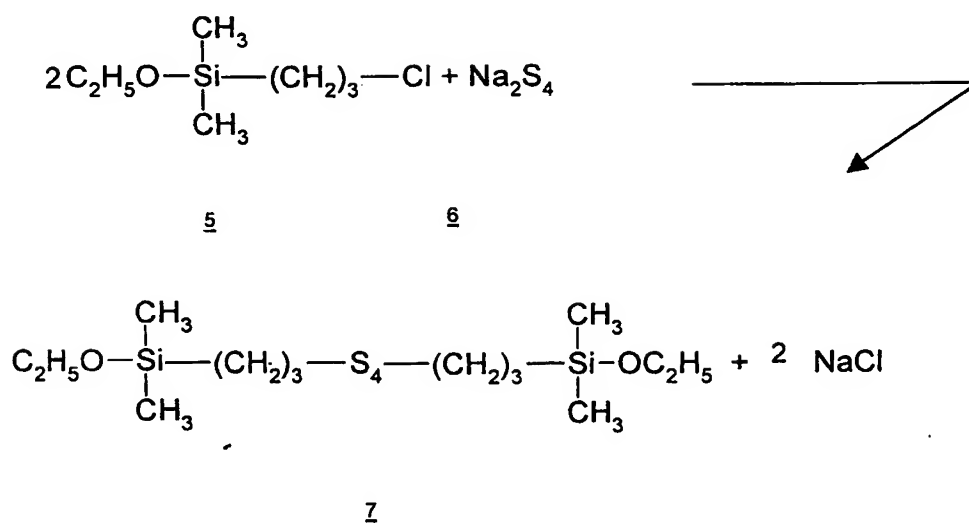
Cet exemple décrit la préparation du tétrasulfure de bis-(monoéthoxydiméthylsilylpropyle) de formule (III) dans laquelle le nombre x est centré sur 4.

Le schéma réactionnel concerné par cet exemple est le suivant :

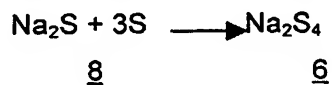
14

Etape (a) :Etape (b) :

5

Etape (c) :où le réactif 6 est obtenu selon l'équation :

10



1) Etape (a) : synthèse de 3 :

Dans un réacteur agité d'un 1 litre, en verre, équipé d'une double enveloppe et d'un mobile d'agitation, surmonté d'une colonne de distillation, on charge 165 g de chlorure d'allyle 2 à 97,5% en poids de pureté (2,10 moles) et 0,229 g de catalyseur $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ où COD = 1,5-cyclooctadiène, et on agite pour dissoudre complètement le catalyseur. La température du mélange est ajustée à 20°C à l'aide du fluide thermique circulant dans la double enveloppe.

Le diméthylhydrogénosilane 1, de pureté 99% en poids est introduit par un tube plongeant dans le milieu réactionnel, à l'aide d'une pompe : on en introduit 196,5 g (2,06 moles) en 2 heures 35 minutes. Le débit d'introduction est ajusté pour maintenir la température du milieu réactionnel entre 20 et 25°C, en tenant compte de la forte exothermie de la réaction. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 20 minutes après la fin de l'introduction du diméthylhydrogénosilane 1.

A la fin du temps de maintien, un échantillon est prélevé pour analyse. Les résultats sont les suivants : taux de transformation du diméthylhydrogénosilane 1 = 99,8%, et sélectivité en chloropropyldiméthylchlorosilane 3 = 92,7% (par analyse par chromatographie en phase gaz).

Le mélange réactionnel est ensuite distillé sous vide (environ 35.10^2Pa) à environ 40°C pour obtenir deux fractions principales : ① les légers (chlorure d'allyle 2 et traces de diméthylhydrogénosilane 1 résiduels, accompagnés essentiellement de chloropropyldiméthylchlorosilane 3 ; ② le chloropropyldiméthylchlorosilane 3, avec une pureté molaire supérieure à 98%. Il reste alors un culot de distillation constitué de produits plus lourds, et de catalyseur. Rendement molaire : 85%.

2) Etape (b) : synthèse de 5 :

Comme indiqué supra, on utilise une colonne telle que représentée sur la figure unique.

Le chloropropyldiméthylchlorosilane stocké dans le bac d'alimentation 10 et l'éthanol stocké dans les bacs d'alimentation 1 et 3 sont injectés directement dans la colonne 1, respectivement aux plateaux n°13 et 3. La colonne 1 est chargée par un solvant inerte approprié, dans le cas présent du toluène. Le rôle du solvant est de stripper l'acide chlorhydrique (HCl) par entraînement mécanique, l'éthanol étant également entraîné et éventuellement recyclé après purification. Le solvant également crée une zone d'épuisement (pas ou très peu d'HCl en partie inférieure de colonne) ce qui permet de limiter l'apparition de réactions chimiques parasites

Le toluène est porté à ébullition dans le bouilleur (2) par des résistances électriques. Cette phase de démarrage se déroule à reflux total de la colonne afin de charger les plateaux de la colonne. On règle ensuite le débit de reflux par une vanne située entre le condenseur (6) et le bac de récupération du distillat (4) et non représentée sur la figure unique.

L'éthanol est injecté dans la colonne en phase liquide ou vapeur au niveau du plateau n°3 de la partie inférieure 4 de la colonne. Le débit d'éthanol est de 100 g/h. Le chloropropyldiméthylchlorosilane est injecté sur le plateau n°13 en phase liquide, avec un débit de 120 g/h. Le ratio molaire EtOH : silane est de 3,17.

L'éthanol se vaporise dans la colonne et rencontre pendant son ascension le chloropropyldiméthylchlorosilane en phase liquide qui descend vers le bouilleur. L'expérience dure pendant 5 heures et le taux de transformation globale du chloropropyldiméthylchlorosilane en chloropropyldiméthyléthoxysilane est de 92 à 94 % avec une sélectivité supérieure à 90%.

3) Etape (c) : synthèse de 7 :

3.1) Préparation du Na_2S_4 anhydre 6 :

- Phase 1 : séchage du Na_2S hydraté :

Dans un ballon de 1 litre en verre d'un évaporateur rotatif, on introduit 43,6 g de Na_2S hydraté industriel en écailles contenant environ 60,5% en poids de Na_2S . Le ballon est mis sous atmosphère d'argon puis mis sous pression réduite à $13,3 \cdot 10^2 \text{ Pa}$.

Le ballon trempe dans un bain d'huile, dont la température est alors portée à 76°C . Cette température est maintenue pendant 2 heures. Ensuite, un protocole d'augmentation de la température du bain d'huile est appliqué, afin d'éviter la fusion du Na_2S , qui se produit entre 85 et 90°C environ. L'augmentation progressive de la température a pour but d'accompagner l'évolution de la température de fusion du produit à sécher qui augmente lorsque le produit se déshydrate. Le protocole appliqué est le suivant : 1 heure à 82°C , 2 heures à 85°C , 1 heure à 95°C , 1 heure à 115°C et enfin 1 heure à 130°C . A noter que ce protocole est modifiable en fonction de la quantité à sécher, de la pression opératoire, et d'autres paramètres ayant une influence sur la vitesse d'élimination de l'eau. La quantité d'eau éliminée, mesurée par différence de masse, est de 17,2 g, ce qui correspond à une humidité de 39,5% en poids.

- Phase (2) : synthèse de Na_2S_4 6 :

Le Na_2S séché (26 g), selon le protocole décrit supra, est mis en suspension dans 400 ml d'éthanol anhydre, et transvasé, par aspiration, dans un réacteur agité en verre d'un litre, double enveloppé, équipé d'un condenseur avec possibilité de reflux. On

introduit en complément dans ce réacteur 31,9 g de soufre ainsi que 200 ml d'éthanol anhydre. La température du mélange est portée à 80°C environ (faible ébullition de l'éthanol), et il est agité à 600 tr/min. Le mélange est maintenu à 80°C pendant 2 heures. Progressivement, les solides (Na_2S et le soufre) disparaissent et le mélange passe du
5 jaune à l'orange, puis au brun. En fin de réaction, le mélange est homogène à 80°C : on dispose de 58 g environ de Na_2S_4 anhydre (0,33 mole), dans 600 ml d'éthanol

3.2) Préparation de 7 :

Au Na_2S_4 anhydre dans 600ml d'éthanol préparé précédemment, maintenu dans son réacteur de préparation à 80°C (faible ébullition de l'éthanol) et agité à 600 tr/min, on
10 introduit par un tube plongeant, à l'aide d'une pompe, 114 g de chloropropyldiméthyléthoxysilane 5 à 96,6% de pureté molaire (soit 0,61 mole). Un précipité de chlorure de sodium apparaît. Après la fin de l'introduction du chloropropyldiméthyléthoxysilane 5, le mélange est maintenu à 80 °C pendant 2 heures. Ensuite, le mélange est refroidi à température ambiante, soutiré puis filtré pour éliminer
15 les solides en suspension, dont le chlorure de sodium. Le gâteau de filtration est lavé à l'éthanol pour en extraire au mieux les produits organiques. Le filtrat est réintroduit dans le réacteur pour y être distillé sous pression réduite (environ $20 \cdot 10^2 \text{Pa}$) dans le but d'éliminer l'éthanol, et les légers éventuels. On récupère 114 g de culot, qui correspond au tétrasulfure de bis-(monoéthoxydiméthylsilylpropyle), dosé à 97% de pureté
20 (molaire).

On obtient un rendement massique en tétrasulfure de bis-(monoéthoxydiméthylsilylpropyle) de 87%.

Un contrôle par RMN- ^1H , par RMN- ^{29}Si et par RMN- ^{13}C permet de vérifier que la structure obtenue est conforme avec la formule (III) donnée dans la description.

25 Le nombre moyen d'atomes de S par molécule de formule (III) est égal à $3,9 \pm 0,1$ ($x = 3,9 \pm 0,1$).

Exemple 2 à 8 :

On exécute de nouveau l'étape b) de l'exemple 1, sauf que l'on modifie le niveau
30 d'injection de l'alcool dans la colonne et/ou le ratio molaire EtOH/silane et/ou le taux de reflux. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après où TT et RT représentent respectivement le taux de transformation du chloropropyldiméthylchlorosilane et la sélectivité en chloropropyldiméthyléthoxysilane :

Tableau 1

Exemple	Plateau d'injection EtOH	Plateau d'injection silane	Ratio molaire EtOH/silane	TT	RT	Taux de reflux
1	12	13	1,2	20	88	0,5
2	12	13	3	70	93	0,5
3	12	13	6	68	91	0,5
4	3	13	1,2	35	89	0,5
5	3	13	3	92	91	0,5
6	3	13	6	91	91	0,5
7	3	13	10	89	90	0,5
8	3	13	3	93,5	86	1

Du tableau 1, il ressort qu'il est préférable d'avoir un ratio molaire EtOH/silane supérieur à 3 pour être assuré d'atteindre des valeurs de TT et de RT supérieures à 90.

On voit également qu'il est préférable d'injecter EtOH sur le plateau 3 plutôt que sur le plateau 12. Dans ce dernier cas, le volume de réaction est insuffisant.

Un autre paramètre important est le taux de reflux. Ce taux de reflux contrôle le niveau de température dans la colonne mais surtout la quantité d'HCl (solubilisé dans l'éthanol). Et cet acide est l'activateur des réactions chimiques parasites : L'exemple 8 est réalisé avec un reflux deux fois plus important que l'exemple 5, et toutes choses égales par ailleurs, conduit à une légère augmentation du rendement mais au détriment de la sélectivité (respectivement 86 et 91 % pour les exemples 8 et 5).

Exemple 9 :

On effectue une réaction en continu dans la même colonne que les exemples précédents mais sans solvant inerte. Cette fois, le bouilleur (2) est chargé en éthanol (1200ml). La colonne (1) est chargée en portant à ébullition l'éthanol du bouilleur (2) et en travaillant à reflux total. Une fois le régime stationnaire atteint, le reflux est réglé et on injecte le 3-chloropropyldiméthylchlorosilane sur le plateau 13.

Le débit d'éthanol (phase gaz) est contrôlé en maintenant le niveau dans le bouilleur constant. Le débit en éthanol est de 500 g/h, et le débit en chloropropyldiméthylchlorosilane de 150 g/h, soit un ratio molaire EtOH : silane de 12. Le rendement de la réaction est de 100% quelque soit le taux de reflux. Par contre, la sélectivité est fonction de ce taux de reflux : de 50% pour un reflux de 750 g/h à plus de 85 % pour un reflux nul. Il est à noter que dans la colonne utilisée, même à reflux nul,

une fraction de l'éthanol est condensé directement dans la colonne. Ceci peut être évité par introduction du chloropropyldiméthylchlorosilane préalablement préchauffé à 80°C pour éviter le refroidissement de l'éthanol et sa condensation.

5 Exemple 10 :

Même expérience que l'exemple 3 avec introduction du chloropropyldiméthylchlorosilane au plateau n°7. Les résultats sont identiques à l'exemple précédent : TT 100% et RT > 85 %.

10

15

20

25

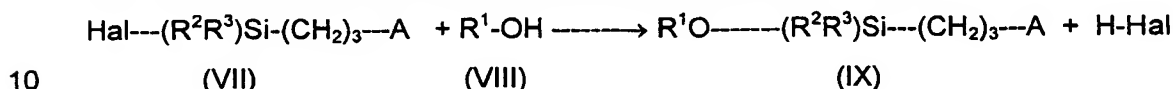
30

REVENDICATIONS

1. Procédé continu de préparation d'un organodialkylalcoxysilane de formule (IX) :



consistant à procéder à une mise en contact continue à contre courant d'un alcool de formule (VIII) : $R^1\text{---}OH$ avec un silane de formule (VII) : $Hal\text{---}(R^2R^3)Si\text{---}(CH_2)_3\text{---}A$, pour réaliser la réaction d'alcoolyse dudit silane selon la réaction :



en opérant avec stripage du produit de formule $H\text{---}Hal$ formé et récupération de l'organodialkylalcoxysilane formé dans le réacteur, formules dans lesquelles

- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, l'atome de chlore étant préféré,
- les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone et un radical alcoxyalkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 8 atomes de carbone ;
- les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle
- A représente un groupe amovible choisi parmi : soit un atome d'halogène Hal appartenant aux atomes de chlore, brome et iode, l'atome de chlore étant préféré ; soit un radical para- $R^0\text{---}C_6H_4\text{---}SO_2\text{---}O\text{---}$ où R^0 est un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C1-C4, le radical tosylate para- $CH_3\text{---}C_6H_4\text{---}SO_2\text{---}O\text{---}$ étant préféré ; soit un radical $R^0\text{---}SO_2\text{---}O\text{---}$ où R^0 est tel que défini ci-avant, le radical mésylate $CH_3\text{---}SO_2\text{---}O\text{---}$ étant préféré ; soit un radical $R^0\text{---}CO\text{---}O\text{---}$ où R^0 est tel que défini ci-avant, le radical acétate $CH_3\text{---}CO\text{---}O\text{---}$ étant préféré, le radical A le plus préféré étant l'atome de chlore.

30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que à l'intérieur du réacteur vont circuler à contre-courant un fluide liquide descendant comprenant le silane de formule (VII), et un fluide gazeux ascendant comprenant l'alcool de formule (VIII).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction d'alcoolyse est mise en œuvre à l'intérieur du réacteur à une température comprise entre la température d'ébullition de l'alcanol de formule (VIII) et la température d'ébullition du silane de départ de formule (VII), la réaction étant mise en œuvre dans le réacteur soit à
5 pression atmosphérique, soit à pression réduite, soit à pression supra atmosphérique

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le silane 3-chloropropyldiméthylchlorosilane est introduit en partie supérieure du réacteur, l'éthanol en partie inférieure, la température de réaction dans la colonne est supérieure à 77,80 C°
10 et inférieure à 178 C° à pression atmosphérique et l'acide chlorhydrique formé est strippé par l'éthanol.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la réaction est mise en œuvre en présence d'un solvant organique ou
15 d'un gaz inerte, ledit solvant ayant une température d'ébullition à la pression de service comprise entre la température d'ébullition de l'éthanol de formule (VIII) et celle du silane de formule (VII).

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le solvant est le
20 toluène, le monochlorobenzène, ou le xylène et les produits répondant aux formules (I) à (XI) présentent des groupes R¹ éthyle et des groupes R² et R³ méthyle et A et Hal représentent un atome de chlore.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce
25 que la pression à l'intérieur du réacteur est la pression atmosphérique.

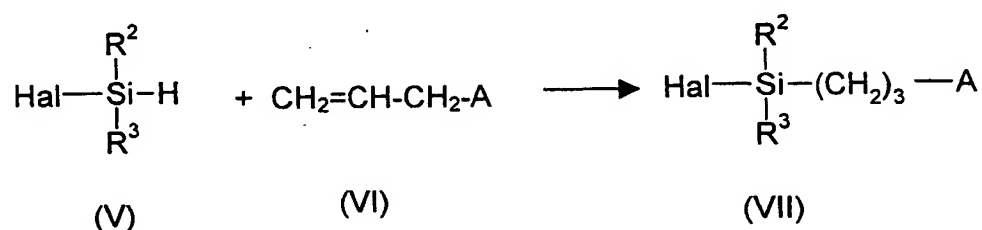
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la pression à l'intérieur du réacteur est inférieure ou supérieure à la pression
atmosphérique.

30

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le rapport molaire alcool/silane est supérieur à 1.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le réacteur à contre-courant consiste dans une colonne munie dans sa structure interne d'un garnissage de type vrac ou ordonné ou de plateaux.

- 5 11. Procédé pour la préparation du produit de formule (VII), utilisé comme réactif de départ dans le procédé continu selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 de l'invention, caractérisé en ce que l'on met en œuvre l'étape (a) qui se déroule selon l'équation :



10 où :

- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, l'atome de chlore étant préféré, et
- les symboles A, R² et R³ sont tels que définis supra,

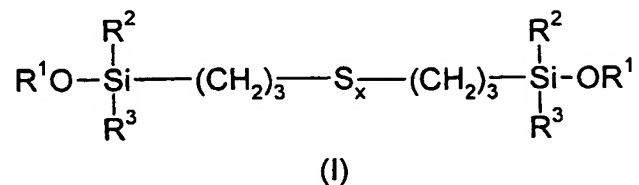
la réaction étant réalisée:

- 15 - en faisant réagir à une température allant de -10°C à 200°C une mole du diorganohalogénosilane de formule (V) avec une quantité molaire stœchiométrique ou différente de la stœchiométrie du dérivé d'allyle de formule (VI) en opérant, en milieu homogène ou hétérogène, en présence d'un initiateur consistant :

- 20 - soit dans un activateur catalytique consistant dans : (i) au moins un catalyseur comprenant au moins un métal de transition ou un dérivé dudit métal, pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt ; et éventuellement (2i) au moins un promoteur de réaction d'hydrosilylation,
- 25 - soit dans un activateur photochimique, consistant en particulier dans un rayonnement ultraviolet approprié ou dans un rayonnement ionisant approprié,

et éventuellement en isolant le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) formé.

12. Procédé pour la préparation des polysulfures de bis-(monoorganoxydisilylpropyle) de formule :

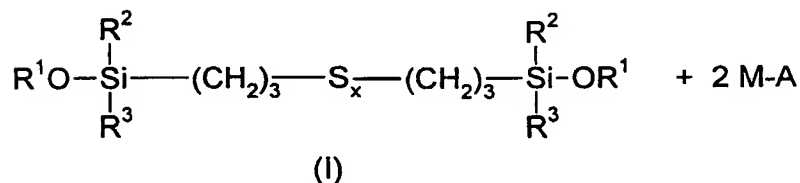
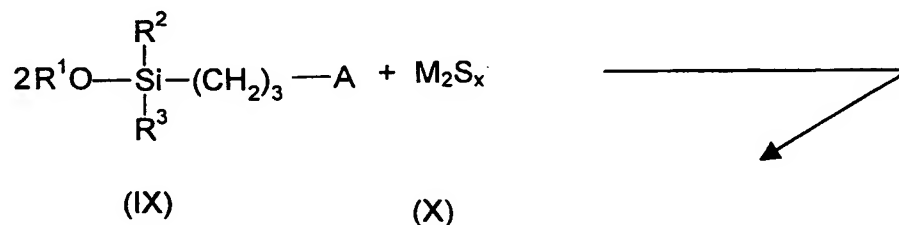


5 dans laquelle :

x est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de $1,5 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$; et
les symboles R^1 , R^2 , R^3 , Hal et A sont tels que définis supra,

par mise en œuvre de l'étape (c) qui se déroule selon l'équation :

10



où :

les symboles R^1 , R^2 , R^3 , A et x sont tels que définis supra, et
le symbole M représente un métal alcalin,

15 la réaction étant réalisée :

- en faisant réagir à une température allant de 20°C à 120°C , soit le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (b) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12, soit le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) pris isolément après séparation dudit milieu réactionnel, avec le polysulfure métallique de formule (X) à l'état anhydre, en utilisant $0,5 \pm 15\%$ mole de polysulfure métallique de formule (X) par mole du réactif de formule (IX) et en opérant éventuellement en présence d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte, et
- en isolant le polysulfure de bis-(monoorganoxydisilylpropyle) de formule (I) formé.

20

13. Procédé selon les revendications 11 et 12, caractérisé en ce qu'il est réalisé en enchaînant les étapes (a), (b) et (c), dans la définition desquelles le groupe amovible A correspond au symbole Hal représentant un atome d'halogène est un atome de chlore, et où l'étape (b) correspond au procédé en continu selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 précédentes.

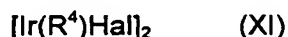
14. Procédé selon la revendication 11 ou 13, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée en opérant en présence d'un activateur catalytique qui comprend, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques suivantes : (i-1) au moins un métal de transition élémentaire finement divisé ; et/ou (i-2) un colloïde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-3) un oxyde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-4) un sel dérivé d'au moins un métal de transition et d'un acide minéral de carboxylique ; et/ou (i-5) un complexe d'au moins un métal de transition équipé de ligand(s) organique(s) pouvant posséder un ou plusieurs hétéroatome(s) et/ou de ligand(s) organosilicique(s) ; et/ou (i-6) un sel tel que défini supra où la partie métallique est équipée de ligand(s) tel(s) que défini(s) aussi supra ; et/ou (i-7) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de transition élémentaire, oxyde, sel, complexe, sel complexé) où le métal de transition est associé cette fois à au moins un autre métal choisi dans la famille des éléments des groupes 1b, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6b, 7b, et 8 (sauf Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt) de la classification périodique (même référence), ledit autre métal étant pris sous sa forme élémentaire ou sous une forme moléculaire, ladite association pouvant donner naissance à une espèce bi-métallique ou pluri-métallique ; et/ou (i-8) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de transition élémentaire et association métal de transition - autre métal ; oxyde, sel, complexe et sel complexé sur base métal de transition ou sur base association métal de transition - autre métal) qui est supportée sur un support solide inerte tel que l'alumine, la silice, le noir de carbone, une argile, l'oxyde de titane, un aluminosilicate, un mélange d'oxydes d'aluminium et de zirconium, une résine polymère.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée en opérant en présence d'un activateur catalytique qui comprend, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques (i-1) à (i-8) où le métal de transition appartient au sous-groupe formé par Ir et Pt.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée en opérant en présence d'un activateur catalytique qui comprend, au titre du (ou

des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques (i-1) à (i-8) où le métal de transition est l'Ir.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée en opérant en présence d'un activateur catalytique qui comprend, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), au moins une espèce métallique de type (i-5) appartenant aux complexes de l'iridium de formule :



où :

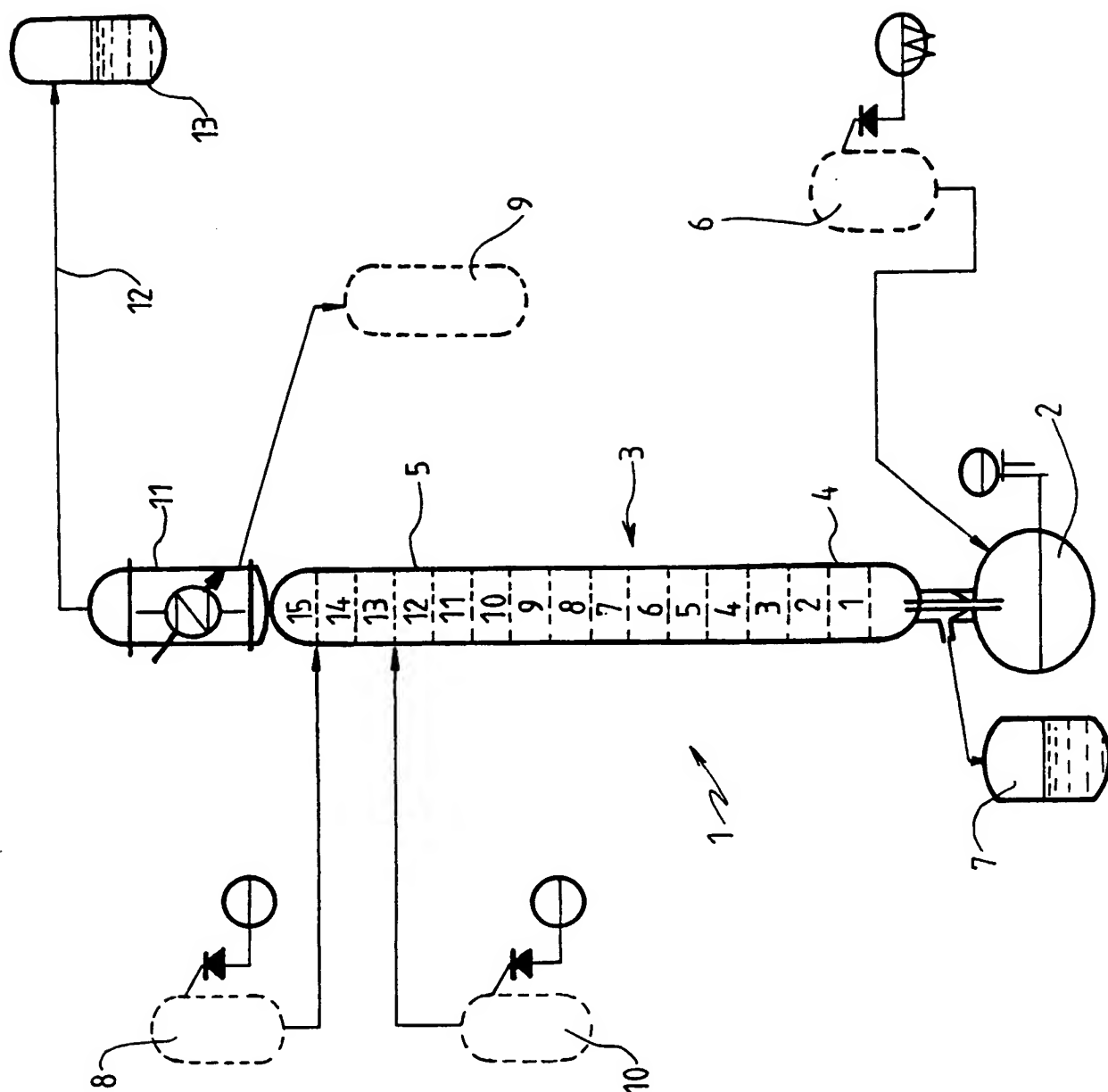
- le symbole R^4 représente un ligand polyène conjugué ou non conjugué, linéaire ou cyclique (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 22 atomes de carbone et de 2 à 4 doubles liaisons éthyléniques ;
- le symbole Hal est tel que défini supra.

15

18. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'étape (c) est réalisé en engageant des polysulfures métalliques de formule (X) anhydres qui sont préparés au préalable à partir d'un sulfure alcalin M_2S sous forme d'un sulfure hydraté, selon un processus qui consiste à enchaîner les phases opératoires (1) et (2) suivantes :

- 20 • phase (1), où on procède à une déshydratation du sulfure alcalin hydraté en appliquant la méthode appropriée qui permet d'éliminer l'eau de cristallisation tout en conservant le sulfure alcalin à l'état solide, pendant la durée de la phase de déshydratation ;
- 25 • phase (2), où on procède ensuite à la mise en contact d'une mole de sulfure alcalin déshydraté obtenu avec $n(x-1)$ moles de soufre élémentaire, en opérant à une température allant de 20°C à 120°C , éventuellement sous pression et éventuellement encore en présence d'un solvant organique anhydre, le facteur n précité se situant dans l'intervalle allant de 0,8 à 1,2 et le symbole x étant tel que défini supra.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisé en ce que les produits répondant aux formules (I), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) présentent des groupes R^1 éthyle, R^2 et R^3 méthyle et A et Hal représentent un atome de chlore.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/FR 03/01921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F7/14 C07F7/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 53 037 C (CONSORTIUM FUER ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH, GERMANY) 17 January 2002 (2002-01-17) the whole document	11, 13-19
X	EP 1 156 052 A (SHIN-ETSU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., JAPAN) 21 November 2001 (2001-11-21) the whole document	11, 13-19
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 2003

Date of mailing of the international search report

05/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/FR 03/01921

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TACHIKAWA, MAMORU ET AL: "Manufacture of aliphatic chlorosilane compounds by hydrosilylation reaction" retrieved from STN Database accession no. 133:239723 CA XP002243778 abstract & JP 2000 256372 A (DOW CORNING ASIA LTD., JAPAN) 19 September 2000 (2000-09-19)</p>	11,13-19
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KUBOTA, TOORU ET AL: "Preparation of (halopropyl)dimethylchlorosilane and catalysts used in the preparation" retrieved from STN Database accession no. 123:340390 CA XP002243779 abstract & JP 07 126271 A (SHINETSU CHEM IND CO, JAPAN) 16 May 1995 (1995-05-16)</p>	11,13-19
X	<p>EP 0 519 181 A (HUELS A.-G., GERMANY) 23 December 1992 (1992-12-23) the whole document</p>	11,13-19
X	<p>EP 0 680 997 A (BAYER AG) 8 November 1995 (1995-11-08) page 4 -page 5; examples 1,2</p>	12-19
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BELYA-KOVA, Z. V. ET AL: "Reaction of hydrosilanes with allyl chloride" retrieved from STN Database accession no. 63:54759 CA XP002243780 abstract & ZHURNAL OBSHCHEI KHIMII (1965), 35(6), 1048-52, 1965,</p>	1-10
X	<p>RYAN, JOHN W. ET AL: "Addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. V. The addition to allyl and methallyl chlorides" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (1960), 82, 3601-4, 1960, XP002243777 the whole document</p>	1-10

-/--

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/01921

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	FR 2 823 210 A (RHODIA CHIMIE) 11 October 2002 (2002-10-11) the whole document	1-19
E	FR 2 830 013 A (RHODIA CHIMIE) 28 March 2003 (2003-03-28) the whole document	1-19

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/01921

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10053037	C	17-01-2002	DE 10053037 C1 CN 1351015 A EP 1201671 A1 JP 2002179684 A PL 350308 A1 US 2002052520 A1	17-01-2002 29-05-2002 02-05-2002 26-06-2002 06-05-2002 02-05-2002
EP 1156052	A	21-11-2001	JP 2001322993 A EP 1156052 A2 US 2001053861 A1	20-11-2001 21-11-2001 20-12-2001
JP 2000256372	A	19-09-2000	NONE	
JP 7126271	A	16-05-1995	JP 2938731 B2	25-08-1999
EP 0519181	A	23-12-1992	DE 4119994 A1 AT 133674 T DE 59205211 D1 EP 0519181 A1 ES 2083019 T3 JP 2804202 B2 JP 5194548 A US 5177236 A	24-12-1992 15-02-1996 14-03-1996 23-12-1992 01-04-1996 24-09-1998 03-08-1993 05-01-1993
EP 680997	A	08-11-1995	DE 4415658 A1 CA 2148333 A1 DE 59503753 D1 EP 0680997 A1 JP 7304905 A US 5650457 A	09-11-1995 05-11-1995 05-11-1998 08-11-1995 21-11-1995 22-07-1997
FR 2823210	A	11-10-2002	FR 2823210 A1 WO 02083719 A1	11-10-2002 24-10-2002
FR 2830013	A	28-03-2003	FR 2830013 A1 FR 2830014 A1 WO 03027125 A1	28-03-2003 28-03-2003 03-04-2003

BEST AVAILABLE COPY

PCT/FR 03/01921

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07F7/14 C07F7/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 100 53 037 C (CONSORTIUM FUER ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH, GERMANY) 17 janvier 2002 (2002-01-17) le document en entier ---	11,13-19
X	EP 1 156 052 A (SHIN-ETSU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., JAPAN) 21 novembre 2001 (2001-11-21) le document en entier --- -/--	11,13-19

X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

X Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

'&' document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 octobre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/11/2003

Norm et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rinkel, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Organisation internationale No
PCT/FR 03/01921

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE CA 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TACHIKAWA, MAMORU ET AL: "Manufacture of aliphatic chlorosilane compounds by hydrosilylation reaction" retrieved from STN Database accession no. 133:239723 CA XP002243778 abrégé & JP 2000 256372 A (DOW CORNING ASIA LTD., JAPAN) 19 septembre 2000 (2000-09-19)</p>	11,13-19
X	<p>DATABASE CA 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KUBOTA, TOORU ET AL: "Preparation of (halopropyl)dimethylchlorosilane and catalysts used in the preparation" retrieved from STN Database accession no. 123:340390 CA XP002243779 abrégé & JP 07 126271 A (SHINETSU CHEM IND CO, JAPAN) 16 mai 1995 (1995-05-16)</p>	11,13-19
X	<p>EP 0 519 181 A (HUELS A.-G., GERMANY) 23 décembre 1992 (1992-12-23) le document en entier</p>	11,13-19
X	<p>EP 0 680 997 A (BAYER AG) 8 novembre 1995 (1995-11-08) page 4 -page 5; exemples 1,2</p>	12-19
X	<p>DATABASE CA 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BELYA-KOVA, Z. V. ET AL: "Reaction of hydrosilanes with allyl chloride" retrieved from STN Database accession no. 63:54759 CA XP002243780 abrégé & ZHURNAL OBSHCHEI KHIMII (1965), 35(6), 1048-52, 1965,</p>	1-10
X	<p>RYAN, JOHN W. ET AL: "Addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. V. The addition to allyl and methallyl chlorides" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (1960), 82, 3601-4, 1960, XP002243777 le document en entier</p>	1-10

-/--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De... Internationale No
PCT/FR 03/01921

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	FR 2 823 210 A (RHODIA CHIMIE) 11 octobre 2002 (2002-10-11) le document en entier ---	1-19
E	FR 2 830 013 A (RHODIA CHIMIE) 28 mars 2003 (2003-03-28) le document en entier -----	1-19
BEST AVAILABLE COPY		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Organisation internationale No
PCT/FR 03/01921

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 10053037	C	17-01-2002	DE 10053037 C1	17-01-2002
			CN 1351015 A	29-05-2002
			EP 1201671 A1	02-05-2002
			JP 2002179684 A	26-06-2002
			PL 350308 A1	06-05-2002
			US 2002052520 A1	02-05-2002
EP 1156052	A	21-11-2001	JP 2001322993 A	20-11-2001
			EP 1156052 A2	21-11-2001
			US 2001053861 A1	20-12-2001
JP 2000256372	A	19-09-2000	AUCUN	
JP 7126271	A	16-05-1995	JP 2938731 B2	25-08-1999
EP 0519181	A	23-12-1992	DE 4119994 A1	24-12-1992
			AT 133674 T	15-02-1996
			DE 59205211 D1	14-03-1996
			EP 0519181 A1	23-12-1992
			ES 2083019 T3	01-04-1996
			JP 2804202 B2	24-09-1998
			JP 5194548 A	03-08-1993
			US 5177236 A	05-01-1993
EP 680997	A	08-11-1995	DE 4415658 A1	09-11-1995
			CA 2148333 A1	05-11-1995
			DE 59503753 D1	05-11-1998
			EP 0680997 A1	08-11-1995
			JP 7304905 A	21-11-1995
			US 5650457 A	22-07-1997
FR 2823210	A	11-10-2002	FR 2823210 A1	11-10-2002
			WO 02083719 A1	24-10-2002
FR 2830013	A	28-03-2003	FR 2830013 A1	28-03-2003
			FR 2830014 A1	28-03-2003
			WO 03027125 A1	03-04-2003